

## PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP4028739

Publication date: 1992-01-31

Inventor(s): SHIBUYA SANEHIRO; others: 02

Applicant(s): MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD; others: 01

Requested Patent:  JP4028739

Application Number: JP19900133749 19900525

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L23/02; C08L51/06; C08L53/02; C08L71/12

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

PURPOSE: To obtain the title composition having an excellent balance of impact strength and rigidity, by blending a polyolefin resin with a polyphenylene ether resin and a polymer containing both an alkenyl aromatic compound polymerization chain and an aliphatic hydrocarbon chain in the same molecule in a multi-stage manner.

CONSTITUTION: At a first stage, (A) 20-68wt.% polyolefin resin is blended with (B) >=20wt.% of 2-50wt.% polymer containing both an alkenyl aromatic compound polymerization chain and an aliphatic hydrocarbon chain in the same molecule and having >=3X10<sup>6</sup>dyn/cm<sup>2</sup> modulus of dynamic shearing elasticity G' at 23 deg.C in a molten state to give a molten blended composition. Then at a second stage, the molten blended composition is mixed with (C) 30-78wt.% polyolefin resin and the rest of the component B in a molten state to give the objective composition.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-28739

⑬ Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	⑭ 公開 平成4年(1992)1月31日
C 08 L 23/02	L C M A	7107-4 J	
	L C N C	7107-4 J	
51/06	L C U B	7107-4 J	
53/02	L L E	7142-4 J	
71/12	L L Y A	7142-4 J	
	L L Z B	7142-4 J	
	L Q P	9167-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 热可塑性樹脂組成物の製造方法

⑯ 特 願 平2-133749

⑰ 出 願 平2(1990)5月25日

⑱ 発 明 者 渋 谷 修 弘 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内  
 ⑲ 発 明 者 佐 野 博 成 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内  
 ⑳ 発 明 者 西 尾 武 純 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 ㉑ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 ㉒ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 曽我 道照 外6名

明 細 書

1. 発明の名称

热可塑性樹脂組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 下記の成分(A)、(B)および(C)よりなる樹脂組成物の製造において、前段で成分(B)に成分(C)の2割以上を溶融混練して溶融混練組成物(I)とし、さら後に後段で該溶融混練組成物(I)に成分(A)と成分(C)の残余を加えて溶融混練することを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物の製造方法：

成分(A)：

ポリオレフィン樹脂：30～78重量%

成分(B)：

ポリフェニレンエーテル樹脂：20～68重量%

成分(C)：

同一分子内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖(c<sub>1</sub>)と脂肪族炭化水素連鎖(c<sub>2</sub>)を併せて持ち、23℃における動的剪断弾性率G'が3

×10<sup>8</sup>dyn/cm<sup>2</sup>以上の範囲にある重合体：

2～50重量%。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、射出成形、中空成形等により、成形品やシート等として利用できる熱可塑性樹脂組成物の製造法に関するものである。さらに詳しくは、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂および同一分子内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を併せ持つ重合体よりなる樹脂組成物の製造において、特定の多段混練を行うことを特徴とする製造方法であり、機械的物性、特に衝撃強度と剛性のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関するものである。

[従来の技術および課題]

ポリオレフィン樹脂は成形加工性、強靭性、耐水性、耐有機溶媒性、耐薬品性などに優れ、低比重で安価であることから、各種成形品やフィルム、シート等に從来から広く利用されている。

しかし、一般にポリオレフィン樹脂は、耐熱性、剛性がそれ程高くなく、新規な用途開拓をはかるためには、これらをさらに改良することが望ましい。

一方、ポリフェニレンエーテル樹脂は、優れた耐熱性、剛性を有するが、成形加工性、耐溶剤性に難点があるため、その利用範囲が限定されている。これの成形加工性、衝撃強度等を改良する目的で、これにステレン系樹脂がブレンドされ、利用されているが、なお耐溶剤性に難点があり、その利用範囲にも限界があり、例えば、ガソリン容器等の油性溶剤に対する耐性の要求される分野には適していない。

これらのポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂のそれぞれの長所を兼ね備え、欠点を補う目的で、種々のブレンド組成物が提案されており、例えば加工性や抗張力の改良を目的とした組成物(特公昭42-7069号公報)があるが、工業分野で要求される比較的高い機械的強度レベルを必ずしも満足し得ない。

度のバランスレベルを満足し得ないケースがありまた、特に板状成形品の落錘衝撃強度について、改善の余地があった。

本発明はこのような現状に鑑み、樹脂組成物の製造における溶融混練段階で、特定の方法を特定の配合成分に適用することにより、板状成形品において良好な衝撃強度と剛性を兼ね備えたポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂を主成分とする樹脂組成物を提供しようとするものである。

#### (課題を解決するための手段)

本発明者らは、従来のポリオレフィン樹脂-ポリフェニレンエーテル樹脂配合物の衝撃強度について不満足な点を補い改良すべく、各種の溶融混練法について詳細な検討を行った結果、各原料成分の供給方法を特定することにより、板状成形品の落錘衝撃強度が、より高いレベルにある樹脂組成物が得られることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明による樹脂組成物の製造方法

また、さらにポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の相溶性を改善し、機械的強度の向上を図ることを目的として、例えば、ステレンとブタジエンのブロック共重合体ないしは、これらの水素添加物を配合して成る組成物(特開昭53-71158号、特開昭54-88960号、特開昭59-100159号各公報等)、さらにこれらの成分に無機フィラーを加えてなる組成物(特開昭58-103556号公報)等が提案されている。また、ポリフェニレンエーテル樹脂に2.0重量%を超える多量のポリオレフィン樹脂を配合し、さらに相溶化作用をもたらすものとして、アルケニル芳香族化合物と共役ジエンよりなるジブロック共重合体またはラジアルテレブロック共重合体あるいはこれらの水素添加重合体を加えてなる組成物(特開昭58-103557号、特開昭60-76547号各公報)が提案されており、溶融加工性、引張り特性、脆性等が改善されると示されている。

しかし、その一方で剛性が必ずしも充分ではなく、工業部品等の分野で要求される剛性と衝撃強

は、下記の成分(A)、(B)および(C)よりなる樹脂組成物の製造において、前段で成分(B)に成分(C)の2割以上を溶融混練して溶融混練組成物(I)とし、さらに後段で該溶融混練組成物(I)に成分(A)と成分(C)の残余を加えて溶融混練することを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物の製造方法である。なおここで、樹脂組成物に占める各重合体成分の割合は、成分(A)、成分(B)および成分(C)の合計量を100重量%とした重量%であり、以下に示すとおりである。

#### 成分(A)：

ポリオレフィン樹脂：30～78重量%、

#### 成分(B)：

ポリフェニレンエーテル樹脂：20～68重量%、

#### 成分(C)：

同一分子内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖( $c_1$ )と脂肪族炭化水素連鎖( $c_2$ )を併せて持ち、23℃における動的剪断弾性率G'が $3 \times 10^4$ dyn/cm<sup>2</sup>以上の範囲にある重合体：

2～50重量%。

本発明により、従来のポリオレフィン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂を含む樹脂組成物に比べ、剛性と板状成形品の落錐衝撃強度のバランスの良好な樹脂組成物が得られる。

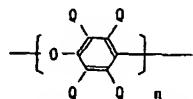
[発明の具体的説明]

本発明による樹脂組成物は、次の構成成分よりなる樹脂組成物の製造に適用される。

1. 構成成分

成分(A)：ポリオレフィン樹脂

本発明で使用されるポリオレフィン樹脂は、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルベンテン-1等の単独重合体またはこれらの過半重量よりなる共重合体である。中でも特に結晶性プロピレン系重合体、すなわち結晶性プロピレン単独重合体、結晶性プロピレン-エチレンまたはプロピレン-ブテン-1ランダム共重合体、あるいは結晶性プロピレン-エチレンまたはプロピレン-ブテン-1ブロック共重合体が好ましい。



で表される繰り返し構造単位を有し、式中一つの単位のエーテル酸素原子は次の隣接単位のベンゼン核に接続しており、nは少なくとも30であり、Qはそれぞれ独立に水素、ハロゲン、三級α炭素原子を含有しない炭化水素基、ハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基およびハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素オキシ基からなる群より選択した一価置換基を示す。

ポリフェニレンエーテル樹脂の代表的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-アロビル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジアロビル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-ステアリルオキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,5-ジブロモ-1,4-フェニレン)エーテルおよび同等物がある。

さらに、これらの中で、アイソタクティックポリアロビレン連鎖に基づく結晶性を示すものが好ましい。

これらのポリオレフィン樹脂のメルトフローレート(MFR)(230°C、荷重2.16kg)は、0.01～150g/10分の範囲が好ましく、0.05～70g/10分の範囲がより好ましく、とりわけ0.1～50g/10分の範囲が好ましく、さらに0.5～30g/10分の範囲が好ましい。MFRの値がこれより高い範囲では組成物の機械的物性バランスのレベルが低く、またこれより低い範囲では成形加工性に難点が生じて好ましくない。

これらの重合体は、既知の方法による重合または変性により得られ、また市販のものから適宜選んで用いてもよい。

成分(B)：ポリフェニレンエーテル樹脂

本発明で使用されるポリフェニレンエーテル樹脂は、一般式

ル-6-アロビル-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2,6-ジブチル-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2,6-ジアロペニル-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2,6-ジラウリル-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2,6-ジエトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2-メトキシ-6-エトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2-エチル-6-ステアリルオキシ-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2-エトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレン)エーテル、  
ポリ(2,5-ジブロモ-1,4-フェニレン)エーテルおよび同等物がある。

また2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,5,6-テトラメチルフェノールの共

重合体、2,6-ジエチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体などの共重合体をも挙げることができる。

さらに、本発明で使用されるポリフェニレンエーテル樹脂は、前記一般式で定義されたポリフェニレンエーテル樹脂にスチレン系モノマー(例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなど)をグラフトしたもの、スチレン系樹脂をブレンドしたもの等の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂をも包含する。

上記に相当するポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法は公知であり、例えば米国特許第3306874号、第3306875号、第3257357号および第3257358号各明細書および日本特許特公昭52-17880号および特開昭50-51197号公報に記載されている。

本発明の目的のために好ましいポリフェニレンエーテル樹脂の群は、エーテル酸素原子に対する2つのオルソ位にアルキル置換基を有するものおよび2,6-ジアルキルフェノールと2,3,6-トリアルキルフェノールの重合体または共重合体である。

の高分子鎖の中に、アルケニル芳香族化合物の重合連鎖部分と、脂肪族炭化水素の重合連鎖形態をなす部分とを、少なくとも部分的に且つ少なくとも一つづつ併せ持つ重合体鎖よりなる重合体であり、連鎖(c<sub>1</sub>)と連鎖(c<sub>2</sub>)は互いに線状に少なくとも一つづつ結合したいわゆる線状ブロック構造、または分岐構造をなすいわゆるラジアルテレブロック構造、片方を幹とし他を枝とするいわゆるグラフト状分岐構造をなすもの等を含む。

連鎖(c<sub>1</sub>)をなすアルケニル芳香族化合物とは次の一般式に示される化学構造を有するものである。



ここに、R' と R'' は水素および炭素数1~6の低級アルキル基またはアルケニル基から成る群より選ばれ、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は水素、炭素数1~6の低級アルキル基、塩素、臭素より成る群より選ばれ、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は水素、炭素数1~6の低級

これらのうちでも、とりわけ2,6-ジメチルフェノールの重合体が好ましい。また、その好ましい分子量の範囲は、その尺度として30℃クロロホルム中を用いて測定した固有粘度の値で示すと、0.25~0.7 dl/gの範囲であり、より好ましくは0.3~0.6 dl/gの範囲であり、さらに好ましくは0.35~0.56 dl/gの範囲である。0.25 dl/gより小さい値の範囲では、組成物の衝撃強度が低くなる傾向となり、また、0.7 dl/gより大きい値の範囲では、組成物の成型加工性が低下する傾向となる。

成分(C)：同一分子内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖(c<sub>1</sub>)と脂肪族炭化水素連鎖(c<sub>2</sub>)を併せ持ち、23℃における動的剪断弹性率G'が $3 \times 10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>以上の範囲にある重合体

本発明で使用される同一分子内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖(c<sub>1</sub>)〔以下、連鎖(c<sub>1</sub>)と称する。〕と、脂肪族炭化水素連鎖(c<sub>2</sub>)〔以下、連鎖(c<sub>2</sub>)と称する。〕を併せ持つ重合体(C)〔以下、重合体(C)と称する。〕とは、重合体を構成する同一

アルキル基およびアルケニル基から成る群より選ばれるか、あるいはR' と R'' が芳香族環の一部をなし、例えばナフチル基を形成することもある。

アルケニル芳香族化合物の具体例には、スチレン、バラメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、プロモスチレンおよびクロロスチレンがあり、これらの組み合わせであってもよい。これらの中で、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、バラメチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレンが好ましく、スチレンがより好ましい。

連鎖(c<sub>1</sub>)は、その総重量を100重量%としたときの内数として、25重量%を超えない範囲でアルケニル芳香族化合物以外の共重合成分を含むものであってもよい。

連鎖(c<sub>2</sub>)は、脂肪族飽和炭化水素を主とする炭化水素連鎖であり、具体的には、オレフィン類の重合体連鎖、あるいは共役ジエン類の重合体の炭素-炭素不饱和結合を既知の水素添加処理方法に

より飽和させ、オレフィン類の重合体連鎖と同様あるいは類似の構造としたもの等をも含む。この連鎖( $c_1$ )は、部分的に炭素-炭素不饱和結合や架橋構造、分岐構造を含むものであってよく、また連鎖( $c_2$ )の総重量を100重量%としたときの内数として25重量%を超えない範囲で、他の共重合成分として、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ハロゲン等の炭素以外の原子を含む单量体およびアルケニル芳香族化合物に由来する成分をブロック、ランダム、グラフト等の形式で含んでよい。炭素以外の原子を含む单量体の例としては、無水マレイン酸およびその誘導体、アクリル酸およびその誘導体、塩化ビニル等が挙げられる。

重合体(C)に占める連鎖( $c_1$ )の割合は、重合体(C)の総重量を100重量%として、10~80重量%の範囲が好ましく、20~75重量%の範囲がより好ましい。連鎖( $c_2$ )の割合は、20~90重量%の範囲が好ましく、25~80重量%の範囲がより好ましい。重合体(C)は、その連鎖の中に、その25重量%を超えない範囲で連鎖

( $c_1$ )および連鎖( $c_2$ )以外の共重合成分や重合体連鎖を含んでもよく、その重合体連鎖が分枝状連鎖の時、枝あるいは、ブロック状連鎖の一部をなすものであってよい。また、分枝構造やラジアルテレブロック構造の分岐点において、多官能性炭化水素基あるいは炭素以外の原子、炭素以外の原子を含む多官能性炭化水素基を含むものであってよい。

本発明において使用される重合体(C)は、23℃における動的剪断弾性率G'が $3 \times 10^6$ dyn/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは $7 \times 10^6$ dyn/cm<sup>2</sup>以上、さらに好ましくは $1 \times 10^7$ dyn/cm<sup>2</sup>以上の重合体である。

動的剪断弾性率G'は市販の種々の粘弹性測定装置を使用して測定することができるが、一例を挙げると、レオメトリックス社のメカニカルスペクトロメーター(型式番号 RMS 605)等がある。これ等の装置を使用し、23℃において周波数1ヘルツ、歪み量0.1~1.5%の範囲で測定した値をもって動的剪断弾性率G'の値とする。

本発明において使用される重合体(C)は、室温例えば20~25℃でゴム的な性質を示し、一般にゴムとして知られる天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ブタジエン-ステレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソブチレン、チオコールゴム等とは全く異なる性質を示す物質であり、また、一般に熱可塑樹脂の衝撃強度改良、柔軟性付与の目的に使用されるエラストマー成分とは異なる物質である。

動的剪断弾性率が $3 \times 10^6$ dyn/cm<sup>2</sup>以上の重合体を得るためには、連鎖( $c_1$ )と連鎖( $c_2$ )の比率、結合方法、それぞれのミクロ構造(立体規則性、ポリジエンを使用する場合のビニル基、cis-1,4結合、trans-1,4結合の比)等を注意深く選択する必要がある。

重合体(C)の動的剪断弾性率G'の値が $3 \times 10^6$ dyn/cm<sup>2</sup>未満の範囲にあるものは、樹脂組成物の剛性レベルが低くなる傾向となる。

重合体(C)の具体例としては、オレフィンとステレン等のアルケニル芳香族化合物とのグラフト

共重合体やブロック共重合体等の範囲に含まれるポリスチレングラフト化ポリプロピレン、ポリスチレングラフト化ポリエチレン、エチレンースチレンブロック共重合体、プロピレン-ステレンブロック共重合体、あるいはアルケニル芳香族化合物と以下に示す共役ジエンよりなるブロック共重合体ないしは、共役ジエン重合体ゴムやポリベンテナマー等に対するアルケニル芳香族化合物のグラフト共重合体の部分水素添加物等が挙げられ、これらのうちでも部分水素添加されたアルケニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体がより好ましい。

上記の共役ジエンの具体例には、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらの中でも、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンより選ばれるものが好ましく、さらに好ましくは1,3-ブタジエンである。これらの共役ジエンに加えて、少量のエチレン、プロピレン、1-ブテン等の低級オレフィ

ン系炭化水素やシクロペントジエン、非共役ジエン類が含まれていてもよい。

以下、部分水素添加されたアルケニル芳香族化合物－共役ジエンブロック共重合体についてさらに詳しく説明する。「部分水素添加されたアルケニル芳香族化合物－共役ジエンブロック共重合体」とは、アルケニル芳香族化合物に由来する連鎖ブロック「A」と共役ジエンに由来する連鎖ブロック「B」を、それぞれ少なくとも一個有する構造をもつアルケニル芳香族化合物－共役ジエンブロック共重合体の、ブロックBの脂肪族不飽和基が水素添加により減少したブロック共重合体である。ブロックAおよびBの配列は、線状構造をなすもの、あるいは分岐構造をなすいわゆるラジアルテレブロック構造をなすものを含む。また、これらの構造のうちの一部に、アルケニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合部分に由来するランダム鎖を含んでいてもよい。これらのうちで、線状構造をなすものが好ましく、A-B-A型、A-B型より選ばれるものがさらに好ましい。

(c<sub>1</sub>)は、水素添加されたジエン重合連鎖であり、水素添加される前のジエン重合連鎖の二重結合のミクロ構造(cis-およびtrans-1,4結合と1,2結合および3,4結合)に占める1,2結合と3,4結合の和の割合により、水素添加後の連鎖(c<sub>2</sub>)の分子構造および共重合体(C)の物性は大きな影響を受ける。ジエン重合連鎖に占める1,2結合と3,4結合の和の割合ないしは、これを水素添加した後の連鎖(c<sub>2</sub>)に占める1,2結合と3,4結合に由来する部分の和の割合は、0重量%以上30重量%以下が好ましく、4重量%以上30重量%以下がより好ましく、8重量%以上27重量%以下がさらに好ましい。30重量%を超える領域では重合体(C)の23℃における動的剪断弾性率が低い値を示す傾向となり易く、かつ、得られる樹脂組成物の剛性レベルが低くなる傾向となる。

これらブロック共重合体における脂肪族連鎖部分のうち、水添されずに残存している不飽和結合の割合は、10%以下が好ましく、4%以下がより好ましい。また、アルケニル芳香族化合物に由

部分水素添加されたアルケニル芳香族化合物－共役ジエンブロック共重合体(C)においてその23℃における動的剪断弾性率G'の値を3×10<sup>8</sup>dyn/cm<sup>2</sup>以上となるように制御するためには、連鎖(c<sub>1</sub>)と連鎖(c<sub>2</sub>)の比率の選択および連鎖(c<sub>1</sub>)における水素添加前の共役ジエンのミクロ構造、特に1,2結合または3,4結合とcis-およびtrans-1,4結合の比率の選択が重要である。

連鎖(c<sub>1</sub>)の割合すなわち、アルケニル芳香族化合物に由来する繰り返し単位の占める割合は、55～80重量%の範囲が好ましく、55～75重量%の範囲がより好ましく、55～70重量%がさらに好ましい。55重量%より少ない範囲では、重合体(C)の23℃における動的剪断弾性率が低い値となる傾向となり、同時に樹脂組成物の剛性レベルが低くなる傾向となり、また80重量%より多い範囲では組成物の衝撃強度レベルが低くなる傾向となる。

部分水素添加されたアルケニル芳香族化合物－共役ジエンブロック共重合体(C)を構成する連鎖

來する芳香族性不飽和結合の約25%以下が水素添加されていてもよい。

これら水素添加ブロック共重合体(c)の分子量については、種々のものが使用できるが、それらの分子量の目安として、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算法による数平均分子量の値が5,000g/mol以上500,000g/mol以下のものが好ましく、10,000g/mol以上300,000g/mol以下のものがより好ましい。さらに好ましくは30,000g/mol以上200,000g/mol以下、とりわけ好ましくは45,000g/mol以上150,000g/mol以下の範囲にあるものである。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより測定され、ポリスチレン換算法による数平均分子量の値が500,000g/molを超えるもの、および数平均分子量の値が5,000g/molを下回るものは、組成物の機械的強度が不満足となる傾向となる。

アルケニル芳香族化合物－共役ジエンブロック共重合体の製造方法としては、数多くの方法が提案されている。代表的な方法としては、例えば特

公昭40-23798号公報、米国特許第3595942号および同第4090996号明細書等に記載された方法があり、リチウム触媒またはチーグラー型触媒を用いて、不活性溶媒中でブロック共重合を行わせる。

これらのブロック共重合体の水素添加処理は、例えば特公昭42-8704号、同43-6636号あるいは同46-20814号等の各公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加することによって行われる。この水素添加では、重合体ブロックB中のオレフィン型二重結合の少なくとも85%、好ましくは96%以上が水素添加され、重合体ブロックA中の芳香族不飽和結合の25%以下が水素添加されていてもよい。

また、ジャーナル オブ ポリマーサイエンス (Journal of Polymer Science) Part B Letters Volume 11、427~434頁(1973年)等の文献に示された方法に準じ、不活性溶媒中でp-トルエンスルホニルヒドラジド等を用いて水素添加を行うことも可能である。

## 2. 構成成分の組成比

不満足となり易い傾向となり、68重量%超過では耐溶剤性、成形加工性に難点を生じ易い傾向となる。

成分(C)：同一分子内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖( $c_1$ )と脂肪族炭化水素連鎖( $c_2$ )を併せて持つ重合体(C)

2~50重量%、

好ましくは5~45重量%、

より好ましくは7~40重量%、

さらに好ましくは7~35重量%の範囲である。

2重量%未満では組成物の耐衝撃性に難点が生じ易い傾向となり、50重量%超過では耐溶剤性に難点が生じ易い傾向となる。

## 3. 溶融混練方法

本発明の樹脂組成物を製造する方法は溶融状態で混練する方法である。とくに本発明においては、前段において特定成分を配合し、次いで後段において他の特定成分を配合することにより、優れた耐衝撃性を有する組成物を得る点に特徴がある。

本発明による樹脂組成物に占める各重合体成分の割合は、成分(A)、成分(B)および成分(C)の合計量を100重量%とした重量%であり、以下に示すとおりである。

成分(A)：ポリオレフィン樹脂

30~78重量%、

好ましくは35~75重量%、

より好ましくは38~71重量%、

さらに好ましくは38~66重量%の範囲である。

30重量%未満では組成物の耐溶剤性に不満足な点を生じ易く、78重量%超過では耐熱剛性に難点を生じ易い傾向となる。

成分(B)：ポリフェニレンエーテル樹脂

20~68重量%、

好ましくは20~60重量%、

より好ましくは22~55重量%、

さらに好ましくは27~55重量%の範囲である。

20重量%未満では組成物の耐熱剛性レベルが

すなわち、その配合方法は、まず前段において成分(B)と成分(C)の2割以上、好ましくは3割以上、より好ましくは4割以上を溶融混練して得られる溶融混練組成物(I)に対して、さらに後段で他の成分、すなわち成分(A)およびこれに加えて成分(C)の残りを添加し、溶融混練する方法である。

溶融混練には、一般に使用されている一軸もしくは二軸などの各種押出機、バンパリーミキサー、ロール、各種ニーダー等の混練装置、2台以上の一軸もしくは二軸押出機の組み合わせにより逐次混練を行う押出機等を用いることができる。

本発明の樹脂組成物を混練するには、例えば上記の押出機にて成分(B)およびこれに加えて成分(C)の2割以上、好ましくは3割以上、さらに好ましくは4割以上を一旦混練して溶融混練組成物(I)とし、これをカッティング、冷却してペレットとしたのち、残りの成分を加えて再度押出機で溶融混練して製造することもできるが、好ましくはシリンダーの根元の通常のホッパーのほかに、

シリンダー中間部に原料供給用フィーダーとホッパーを有する押出機または2台の一軸または二軸押出機を組み合わせた逐次混練押出機を使用し、前段で成分(B)およびこれに加えて成分(C)の2割以上、好ましくは3割以上、より好ましくは4割以上よりなる溶融混練組成物(I)を製造し、同一押出機の中間ホッパーを用いてシリンダー上部または側部より残りの成分を添加または二段目の押出機に溶融混練組成物(I)と残りの成分を供給し、同一押出機の後段または二段目の押出機にて溶融混練することにより製造する方法である。

本発明に使用する一軸または二軸の混練押出機のL/D(シリンダーの有効長/シリンダーの内径)の好ましい範囲は20以上60以下の範囲であり、より好ましくは25以上50以下、さらに好ましくは25以上43以下の範囲である。2台の押出機を使用して逐次混練する場合には、両機のL/Dの合計が上記の範囲になるのが好ましく、また両機のL/Dの割合は種々の範囲のものが使用可能であるが、より好ましくは、2:8~8:

池貝鉄工(株)製PCM、神戸製鋼(株)製NCFM、FCM等、およびこれらに中間ホッパーおよびフィード装置を追加する等の改造を加えた装置を挙げることができる。

本発明による方法においては、混練の際に、各樹脂成分ないし必要に応じて加えられる安定剤は、いずれも粉末ないしはペレット、クラム等の状態で予めスバーミキサー、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、タンブラー等の装置で均一に混合することが好ましいが、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれを別個に定量供給する方法を用いることができる。

さらに、本発明では、例えば予め溶融混練によって得たペレット状の組成物(I)を残りの成分と共にドライブレンド方式により混合し、直接射出成形することにより一举に成形品を得ることも可能である。

本発明において、上述の特定な配合・溶融混練方法による顕著な物性改良効果は、各成分のミクロ分散状態が良好な物性を示しうる状態になるこ

2、さらに好ましくは3:7~7:3の範囲である。

上記のL/Dの値が20未満では溶融混練が不充分となり易く、60を超える範囲では溶融混練に伴う熱劣化の影響が顕著となる傾向となり、ともに機械的物性に難点が生じ易い傾向となる。

溶融混練温度は通常200°C~350°Cの範囲である。

二軸混練機は得られる組成物物性が高レベルとなること、および運転が安定することから好ましく、この場合、使用するスクリューは、強い剪断を加えて溶融混練を行う部分を二箇所有し、それらが中間ホッパーを挟んで前と後に位置し、前段における溶融混練組成物(I)の溶融および混練とホッパーからの残りの成分の添加、さらに後段における溶融混練が可能となる様に設計されたものが好ましい。

本発明に使用する混練押出機の具体例としては、西独国ウェルナー・アフライデラー社製ZSK、東芝機械(株)製TEM、日本製鋼所(株)製TEX、

とによると考えられる。

本発明による樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、必要に応じて先の重合体成分以外の熱可塑性または熱硬化性樹脂、ゴム、酸化防止剤、耐候性改良剤、造核剤、スリップ剤、無機または有機の充填剤や補強剤、難燃剤、各種着色剤、帯電防止剤、離型剤、ポリオレフィンの分子量調節の少量のラジカル発生剤(有機過酸化物、アゾ化合物、有機スズ化合物等)等の成分を添加することもできる。

以上の様にして得られた樹脂組成物は、溶融混練後に押し出してペレット状とすることができる。

#### 4. 本発明による樹脂組成物の応用

本発明によって得られる樹脂組成物は、機械的物性が良好であることから、自動車の内外装部品、電気機器外装部品、並びにいわゆるオフィスオートメーション機器等の部品用途に適している。成形方法としては、一般に熱可塑性樹脂に適用される成形法すなわち、射出成形、押出成形或は中空成形等により容易に成形することができるが、中

でも射出成形が最も好ましい。

以下に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

[実施例]

1. 各成分の明細

成分(A)：ポリオレフィン樹脂

三菱油化(株)より販売されているポリアプロビレン単独重合体(230℃におけるMFR 3.5 g/10分)を使用した。

成分(B)：ポリフェニレンエーテル樹脂

三菱油化(株)試作品のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(30℃クロロホルムを用いて測定した固有粘度の値が0.52 dl/g)を使用した。

成分(C)：重合体(C)

以下に示した方法により合成した、水素添加ステレン-ブタジエンブロック共重合体を使用した。

十分に窒素置換されたオートクレープ中において、水分を除去したシクロヘキサンを溶媒とし、少量のテトラヒドロフランを含んだノルマルブチ

ルリチウムの存在下、約60～80℃の温度でステレンの重合を行い、次いでブタジエン溶液を加えてポリスチレン連鎖に結合したポリブタジエンブロック連鎖の重合を行い、次いでステレン溶液を加えてポリブタジエン連鎖に結合したポリスチレンブロック連鎖の重合を行い、ステレンブロック連鎖を60重量%含むステレン-ブタジエンブロック共重合体を得た。

このブロック共重合体を充分乾燥し、充分に窒素置換されたオートクレープ中にて、水分を除去したシクロヘキサンに溶解し、ナフテン酸ニッケル触媒存在下60～70℃、1.0～1.3 kg/cm<sup>2</sup>の水素加圧下で9時間水素添加処理を行った。反応溶液に貢溶媒(メタノール)を加え、済過により溶剤と重合体とを分離し、減圧乾燥を行って、部分水素添加ステレン-ブタジエンブロック共重合体[略号(C-1)]を得た。

核磁気共鳴スペクトルにより、ポリブタジエン連鎖に由来する炭素-炭素二重結合は検出されなかった。ゲルバーミエーションクロマトグラフィ

により、ポリスチレン換算の数平均分子量7.9×10<sup>4</sup>g/mol、重量平均分子量9.7×10<sup>4</sup>g/molと測定された。アレス成形により厚さ2mmのシートを作成し、レオメトリックス社のメカニカルスペクトロメーター(型式番号RMS 605)にて動的剪断弾性率を測定した結果、23℃、周波数1ヘルツ、歪み量0.1～1.5%の条件で、3.8×10<sup>4</sup>dyn/cm<sup>2</sup>であった。

また、(C-1)に対する比較対照のために、市販の水素添加ステレン-ブタジエンブロック共重合体、シェル化学(株)製クレートンG1650(略号(C-2)、ステレン成分共重合量：28重量%)を使用した。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算の数平均分子量8.1×10<sup>4</sup>g/molと測定された。動的剪断弾性率は上述の(C-1)と同様の方法と条件により1.5×10<sup>4</sup>dyn/cm<sup>2</sup>と測定された。

2. 樹脂組成物の混合および混練

下記の表1に示した各成分の所定量を、下記の少量の安定剤とともにスーパーミキサーにて充分

混合攪拌したのち、日本製鋼所(株)製TEX44二軸型押出機を用い、設定温度280℃にて溶融混練し、組成物としたのちストランド状に押出し、カッターにてペレットとした。

使用した押出機はL/D=3.0であり、シリンドラーには通常のホッパー(第1ホッパー)のほかに、シリンドラー中間部に中間ホッパーが取り付けてあり、ここからも原料の供給が可能な構造となっている。

混練に使用したスクリューは、樹脂に強い剪断を与えて溶融混合するニーディング部を2ヶ所有し、その一方は第1ホッパーと中間ホッパーの間に位置し、他方は中間ホッパーとシリンドラー先端部の間に位置する構造を有する。

2本のスクリューの回転方向は異なり、スクリュー回転数は毎分300回転とした。

吐出量すなわち混練機に供給される各成分の供給速度の合計は、毎時約33～38kgとした。

なお、各成分の混練に際し、フェノール系安定剤として、商品名イルガノックス1010(チバガイ

ギー社製)、および商品名サイアノックス1790(アメリカンサイアナミッド社製)をそれぞれ0.3重量部、リン系安定剤としてP-E P Q(サンド(株)製)を0.3重量部(全重合体成分の合計量100重量部に対して)加えた。

### 3. 物性測定および評価用試験片の作成

インライнстクリュー式射出成型機、東芝機械製作所製IS-90B型を用い、シリンダー設定温度280°C、金型冷却温度6.0°Cにて射出成型を行い試験片を作成した。

### 4. 測定および評価法

下記の条件により、曲げ弾性率およびアイソット衝撃強度、落錘衝撃強度の測定および評価を行った。

#### 1) 曲げ弾性率

ISO R178-1974 Procedure 12(JIS K7203)に基づき、インストロン試験機を用いて測定した。

測定雰囲気温度は23°Cである。

#### 2) アイソット衝撃強度

ISO R180-1969(JIS J7110)(ノッチ付アイソット

ト衝撃強度)に基いて、東洋精機製作所製アイソット衝撃試験機を用いて測定した。測定雰囲気温度は23°Cである。

#### 3) 落錘衝撃強度

射出成形によりシート(約174mm×約59mm、厚さ約2mm)を作成し、これを支持台(穴径40mm)上に設置し、荷重センサーである直径16mmのダートを落下させ(2m×7kgf)、試験片の衝撃荷重における変形破壊挙動を測定し、得られた衝撃バターンにおける亀裂発生点までにおいて吸収された衝撃エネルギーを算出し、材料の落錘衝撃強度とした。

本発明の組成物および比較組成物について、各種成分の種類、量およびこれらにより得られる各種組成物の物性について、表1にまとめた。

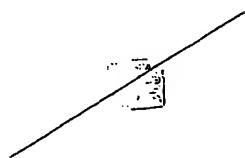


表 1

項目		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
<b>(配合成分と供給位置)</b>											
第ホ	成分(A)の配合量	重量%	-	-	-	-	41.7	-	41.7	41.7	-
1 ツ	成分(B)の配合量	重量%	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	-	41.7	41.7
バ	成分(C)の種類	-	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-1)	-	(C-1)	(C-2)	
1	成分(C)の配合量	重量%	16.6	12.4	8.4	6.6	16.6	-	16.6	-	16.6
中ホ	成分(A)の配合量	重量%	41.7	41.7	41.7	41.7	-	41.7	-	-	41.7
同ツ	成分(B)の配合量	重量%	-	-	-	-	-	-	41.7	-	-
バ	成分(C)の種類	-	-	(C-1)	(C-1)	(C-1)	-	(C-1)	-	(C-1)	-
1	成分(C)の配合量	重量%	-	4.2	8.4	10	-	16.6	-	16.6	-
成分(C)のうち、第1ホッパーにて供給される割合		割	10	7.47	5.0	4.02	10	0	10	0	(10)
<b>(組成物の物性)</b>											
曲げ弾性率 23°C		kg·cm <sup>2</sup>	18,000	18,100	18,000	17,900	17,800	17,900	17,800	17,900	8,500
アイソット衝撃強度 23°C		kg·cm/cm	6.8	6.6	6.5	6.5	6.0	6.1	6.2	6.3	15.6
落錘衝撃強度 23°C		kg·cm	72	64	53	47	21	22	19	20	80

## 〔発明の効果〕

表1に示したとおり、本発明による樹脂組成物の製造方法、すなわち成分(A)ポリオレフィン樹脂、成分(B)ポリフェニレンエーテル樹脂および成分(C)同一分子内にアルケニル芳香族化合物重合連鎖と脂肪族炭化水素連鎖を併せて持ち、23°Cにおける動的剪断弾性率G'が $3 \times 10^6$ dyn/cm<sup>2</sup>以上の範囲にある重合体よりなる樹脂組成物の製造において、成分(A)の例としてポリプロピレンを使用し、成分(C)の例として水素添加されたステレン-ブタジエン-ステレントリблок共重合体を使用した系で、実施例1から実施例4に示したように成分(B)と2割以上の成分(C)を前段にて溶融混練して得た組成物(1)に、成分(A)と8割未満の成分(C)を加えて溶融混練することにより得られる樹脂組成物は、比較例1から比較例4に示したその他の混練方法による樹脂組成物に比較して落錠衝撃強度が著しく高く、本発明による効果が明らかである。

また、実施例1と比較例5との比較より構成成

分(C)の代わりに、23°Cにおける動的剪断弾性率G'の値が本発明の範囲を外れるものを使用した比較例5に比べて曲げ弾性率が著しく高く、本発明の効果が明らかである。

特許出願人 三菱油化株式会社  
同 トヨタ自動車株式会社  
代理人 弁理士 曽我道照  
代理人 弁理士 古川秀利